Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003391

International filing date: 01 March 2005 (01.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-057295

Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

04. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月 2日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-057295

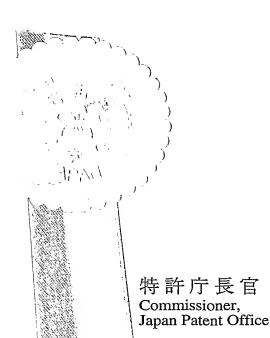
パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

JP2004-057295

出 願 人
Applicant(s):

日本化薬株式会社



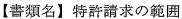
2005年 4月14日

1)1

17



【書類名】 特許願 【整理番号】 40302075 平成16年 3月 2日 【提出日】 【あて先】 特許庁長官 殿 【国際特許分類】 B60R 21/26 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化薬株式会社 姫 路工場内 【氏名】 吉田 昌弘 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化薬株式会社 姬 路工場内 【氏名】 前田 繁 【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化薬株式会社 姫 路工場内 【氏名】 岩崎 誠 【特許出願人】 【識別番号】 000004086 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社 【代理人】 【識別番号】 100089196 【弁理士】 【氏名又は名称】 梶 良之 【選任した代理人】 【識別番号】 100104226 【弁理士】 【氏名又は名称】 須原 誠 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 014731 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 0308669 【包括委任状番号】 0000588



【請求項1】

筒状ハウジング(4)内に、燃焼により高温ガスを発生するガス発生剤(5)が充填される燃焼室(6)と、フィルター材(7)が装着されるフィルター室(8)と、前記燃焼室(6)内のガス発生剤(5)を点火燃焼させる点火器(10)とを有し、

前記点火器(10)は、少なくとも2本以上の互いに絶縁された電極ピン(22,23)を有する塞栓(24)と、前記塞栓(24)に取り付けられる薄膜ブリッジ(25)とで構成され、前記電極ピン(22,23)を通して前記薄膜ブリッジ(25)に電流を供給し、前記薄膜ブリッジ(25)を作動させて火薬(26,27)を着火するガス発生器(1)であって、

前記薄膜ブリッジ(25)は、前記電極ピン(22,23)の頭部(35)及び前記塞栓(24)のヘッダー部(44)と略同一面となるように前記塞栓(24)に設けられた凹部(32)に埋設され、前記薄膜ブリッジ(25)は、前記電極ピン(22,23)とワイヤーボンディングで接続され、更に前記薄膜ブリッジ(25)の電極パッド(41)の一方が、前記塞栓(24)のヘッダー部(44)の金属部にワイヤーボンディングにより接続されていることを特徴とするガス発生器。

【請求項2】

前記筒状ハウジング(4)の外径 Bが、 $30 \, \text{mm}$ 以下であり、前記点火器(10)が前記ハウジング(4)の端部(3)に装着されていることを特徴とする請求項 1 に記載のガス発生器。

【請求項3】

前記ハウジング(4)の端部(3)が開放し、他端部(2)が閉塞した有底筒状であることを特徴とする請求項1又は2に記載のガス発生器。

【請求項4】

前記薄膜ブリッジ(25)の電極パッド(41)表面の材質が、金、アルミニウム、ニッケル、チタンのいずれかである請求項1乃至3のいずれか一項に記載のガス発生器。

【請求項5】

前記ワイヤーボンディングに用いられるワイヤー(28)が、金又はアルミニウムで、線径が 10μ m~ 500μ mである請求項1乃至4のいずれか一項に記載のガス発生器。

【請求項6】

前記ワイヤーボンディングのワイヤー(28)のループ高さ(h3)が1mm以下である請求項1乃至5のいずれか一項に記載のガス発生器。

【請求項7】

前記燃焼室(6)と前記フィルター材(7)が装着される前記フィルター室(8)とを 区画する第1仕切り部材(9)を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項 に記載のガス発生器。

【請求項8】

前記ハウジング(4)の他端部(2)が、ボウル形状又は平底形状であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載のガス発生器。

【請求項9】

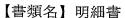
前記燃焼室(6)内に、エンハンサ剤(14)が充填されていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載のガス発生器。

【請求項10】

前記燃焼室(6)内に、ガス発生剤(5)と前記エンハンサ剤(14)とを容器に入れずに直接充填し、前記ガス発生剤(5)と前記エンハンサ剤(14)が第2仕切り部材(46)にて分離されていることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載のガス発生器。

【請求項11】

前記ハウジング(4)に、前記第1仕切り部材(9)をかしめにより、その外周端面からくい込ませることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載のガス発生器。



【発明の名称】ガス発生器

【技術分野】

[0001]

本発明は、サイド用エアバッグ等を膨張させるのに好適なガス発生器に関する。

【背景技術】

[0002]

自動車の衝突時に生じる衝撃から乗員を保護するための安全装置の1つとして、エアバッグが知られている。このエアバッグは、ガス発生器が発生する多量の高温、高圧ガスにて作動するものである。従来、このガス発生器がガスを発生する方式として、大きく分けて2種類のものが知られている。1つは、高圧のガスが保持されたボンベと、各ボンベ中の高圧のガスに熱を供給するための少量の火薬組成物により大量の高温・高圧ガスを放出せしめるハイブリッド方式である(例えば、特許文献1参照)。もう一つは、発生するガスを全て固体のガス発生剤を燃焼させて生成するパイロ方式である(例えば、特許文献2参照)。

[0003]

火薬の着火に用いられる点火器として、セラミックス等の基板上に形成されている薄膜状のブリッジが、エポキシ樹脂、ポリイミド、セラミックス等によって塞栓に固定されている。そして、このブリッジは塞栓に設けられている電極ピンと、はんだ、ワイヤーボンディング、導電性エポキシ樹脂等で電気的に接合されているものがある(例えば、特許文献3参照)。これらのうち、はんだは、環境汚染に繋がる鉛を含んでいる。また、はんだは、高温で溶かす必要がある。

[0004]

また、特許文献4では、ハウジングと仕切り部材を確実に気密にするために、仕切り部材の外周端面を切り欠いてO-リング等のシール部材を設けた仕切り部材を有するガス発生器について開示がある。

【特許文献1】特開平8-253100号公報

【特許文献2】特開2000-203372号公報

【特許文献3】米国特許第6,324,979B1号明細書

【特許文献4】国際公開第01/74633号パンフレット

[0005]

近年、ガス発生器に求められる性能として、小型化・低コストがあげられる。例えば、特許文献1に記載のものは、ハイブリッド方式のため、ガス充填室と火薬組成物室の2室が必要であり、大型化し重量も増加する。また溶接構造が主であり、コスト的にも高くなる。また、特許文献2に記載のものもガス発生剤のガス化率が低いためにガス発生剤量が多く必要である。また、エンハンサ室、ガス発生剤室、フィルター室と分離されており、大型化し、重量も増加する。また、部品点数も多くなり、コスト的にも高くなる。

[0006]

一般に、ガス発生器の小型化にはガス発生剤のガス化率及び発熱量が大きく関係している。ガス化率が低いとガス発生剤の重量が多くなる。また、発熱量が多くなるとフィルター重量が多くなり、どちらも大型化、重量増加につながる。この点、特許文献2に記載されているようなパイロ式のガス発生器は、充填されるガス発生剤等の組成等を工夫することにより、ガス発生剤の充填量を増やすことなくガス化率を高めることが可能であり、特許文献1等に記載されているハイブリッド方式のものに比べて小型化を行いやすい。

[0007]

しかしながら、パイロ式ガス発生器は、特許文献2にあるように、細長い円筒状のハウジングが主流であり、両端に溶接等で封止部材を組み付ける構造である。このため、ガス化率及び発熱量の増加にともない、ハウジングの耐圧性を向上させるためには、ハウジングの肉厚を厚くする必要があった。また、発熱量の増加により、ガスを充分に冷却するためにフィルター材も大きくする必要があり、ガス発生器の小型化、軽量化を実現するには



至っていない。

[0008]

また、特許文献3に記載の点火器において使用される薄膜ブリッジは、高温に晒されることになり、熱によってダメージを受けて、正常に動作しなくなることがある。また、導電性エポキシ樹脂によって接合した場合は、自動車用のガス発生器等の点火器として使用した場合、真夏の炎天下などで発生する高温の熱に長時間晒されることになり、導電性エポキシ樹脂の抵抗値が変化することがある。また、組立当初においても、電極表面の状態にその抵抗値が影響を受けやすいため、初期抵抗値のバラツキが大きいという問題があった。また、ワイヤーボンディングの場合は、はんだや導電性エポキシ樹脂の問題点を解消することができるが、薄膜ブリッジが塞栓の上に突出した状態で固定されているため、火薬装填時等に、押し付け力が作用した場合、断線するおそれがある。特に、特許文献3に記載されているような、ワイヤーの端面を立てて接合する、いわゆる立て付けの場合は、そのおそれが顕著となる。

[0009]

また、特許文献4に記載のガス発生器では、仕切り部材の外周端面を切り欠いて〇ーリング等のシール部材を設けるという工程を必要とし、ガス発生器の製造コストが高くなるという問題点があった。また、特許文献4に記載のガス発生器では、仕切り部材は、フィルター室と燃焼室を区画していない。

[0010]

さらに、サイド用(側突用)エアバッグに用いられるガス発生器は、エアバッグが出てくるドア部分と乗員との距離が近くなるため、より速くエアバッグを膨らませる必要がある。即ち、運転席や助手席よりも速いエアバッグ展開性能が要求されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0011]

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、小型化、軽量化、低コスト化が可能であるとともに、従来のガス発生器に比べて短時間での点火が可能なガス発生器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0012]

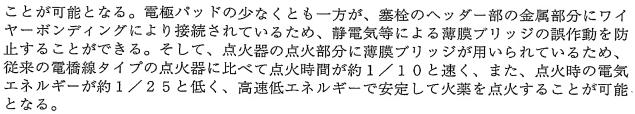
前記課題を解決するための本発明に係るガス発生器は、筒状ハウジング内に、燃焼により高温ガスを発生するガス発生剤が充填される燃焼室と、フィルター材が装着されるフィルター室と、前記燃焼室内のガス発生剤を点火燃焼させる点火器と、を有し、前記点火器は、少なくとも2本以上の互いに絶縁された電極ピンを有する塞栓と、前記塞栓に取り付けられる薄膜ブリッジとで構成され、前記電極ピンを通して前記薄膜ブリッジに電流を供給し、前記薄膜ブリッジを作動させて火薬を着火するガス発生器であって、前記薄膜ブリッジは、前記電極ピンの頭部及び前記塞栓のヘッダー部と略同一面となるように前記塞栓に設けられた凹部に埋設され、前記薄膜ブリッジは、前記電極ピンとワイヤーボンディングで接続され、前記薄膜ブリッジの電極パッドの一方が、前記塞栓のヘッダー部の金属部にワイヤーボンディングにより接続されていることを特徴とするものである。

[0013]

また、本発明に係るガス発生器は、前記筒状ハウジングの外径Bが30mm以下であるものが好ましく、前記点火器が前記ハウジングの端部に装着されていることを特徴とするものである。

[0014]

本発明に係るガス発生器では、薄膜ブリッジが、ワイヤーの端面で接続する、いわゆる立て付けでなく、ワイヤーを寝かした状態でワイヤーの周面を用いて接続する、いわゆる横付けとすることで薄膜ブリッジと電極ピンとがワイヤーボンディングで接続された場合であっても、ワイヤーのループ高さを低く抑えて接続することができる。このため、ワイヤー部に押さえ付けるような圧力が作用した場合であっても、ワイヤーの断線を防止する



[0015]

従来のガス発生器は、ハウジング、その端部の蓋、他端部の蓋の3部品と端部、他端部 のシール剤(〇ーリング等)等計5部品を有する構造であったが、本発明のガス発生器で は、ハウジングの他端側が閉塞し、端部が開放した有底筒状のものであるため、3部品と なり、部品点数を低減することが可能になる。また、部品点数を低減により組立工程の低 減にもなるため、製造コストの低減にもなる。そして、ガス発生器を小型化することが可 能となる。

[0016]

また、本発明に係るガス発生器は、前記薄膜ブリッジの電極パッド表面の材質が、金、 アルミニウム、ニッケル、チタンのいずれかであるものが好ましい。

[0017]

薄膜ブリッジの電極パッド表面の材質が、金、アルミニウム、ニッケル、チタンのいず れかであるため、電極ピンとワイヤーボンディングで接続されることで、確実に薄膜ブリ ッジに電流が供給される。

[0018]

また、本発明に係るガス発生器は、さらに、前記ワイヤーボンディングに用いられるワ イヤーが、金又はアルミニウムで、線径が10μm~500μmであるものが好ましい。

[0019]

ワイヤーボンディングに用いられるワイヤーが、金又はアルミニウムであるため、電極 ピンから薄膜ブリッジに確実に電流を供給することが可能となる。また、線径は10μm $\sim 500 \mu m$ 、好ましくは $20 \mu m \sim 500 \mu m$ 、さらに好ましくは $100 \mu m \sim 500$ μmとすることにより、より確実に電極ピンから薄膜ブリッジに電流を供給することが可 能となる。

[0020]

また、本発明に係るガス発生器は、さらに、前記ワイヤーボンディングのワイヤーのル ープ高さ(h3)が1mm以下であるものが好ましい。

[0021]

ワイヤーのループ高さが1mm以下、好ましくは0.5mm以下、更に好ましくは0. 2 mm以下であるため、ワイヤーに火薬等の装填時に押し付け応力が作用した場合であっ ても、ワイヤーの断線を防止することができる。

[0022]

また、本発明に係るガス発生器は、前記燃焼室と前記フィルター材が装着される前記フ イルター室とを区画する第1仕切り部材を有するものが好ましい。

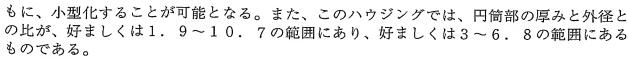
第1仕切り部材を設けることにより、フィルター材とガス発生剤室 (燃焼室) が2室構 造に分けられ、ガス発生剤の燃焼熱によるフィルターの損傷(溶融)を防止する。

[0024]

また、本発明に係るガス発生器は、前記ハウジングの他端部が、ボウル形状又は平底形 状であるものである。

[0025]

ハウジングの他端部が、ボウル形状又は平底形状であるため、ハウジング内の圧力が高 まった場合であっても、充分に耐えうることができる。また、端部がこのように閉塞して いるため、他端部のみを封止すればよく、部品点数を減少することができるとともに、封 止部分を他端部の一箇所のみとすることができるため、ガス発生器の安全性を高めるとと



[0026]

また、本発明に係るガス発生器は、さらに、前記燃焼室内に、前記エンハンサ剤が充填されているものである。

[0027]

こうすることにより、別の容器にエンハンサ剤を充填させ、これをガス発生器に組み込む必要がなくなり、製造コストの低減、ガス発生器の小型化が可能となる。

[0028]

また、本発明に係るガス発生器は、さらに、前記燃焼室内に、ガス発生剤と前記エンハンサ剤とを容器に入れずに直接充填し、前記ガス発生剤と前記エンハンサ剤が第2仕切り部材にて分離されているものである。

[0029]

エンハンサ剤とガス発生剤とが第2仕切り部材を介して密着しているため、ガス発生剤の充填状況の違いによるエンハンサ剤とガス発生剤との距離の差が生じないため、ガス発生器の性能を安定させることができる。

[0030]

また、本発明に係るガス発生器は、前記ハウジングに、前記第1仕切り部材をかしめにより、その外周端面からくい込ませているものである。

[0031]

こうすることにより、従来の仕切り部材の外周端面を切り欠いて〇ーリング等のシール材を装着するという工程を必要としないため低コストで、かつ、仕切り部材とハウジングが確実に固定されるために気密性の高いガス発生器を得ることが可能となる。

【発明の効果】

[0032]

本発明のガス発生器は、以上のように構成されており、薄膜ブリッジを塞栓に埋設し、電極ピンの頭部及び塞栓のヘッダー部と略同一面となるように設置した点火器を使用することによって、高速低エネルギーで火薬を点火することができる。また、構造が簡易である為、小型化が可能であるとともに、低コストで製造が可能となる。

また、本発明のガス発生器は、特定の薄膜ブリッジを含む点火器を有するため、サイド用として用いると、従来のサイド用のものに比べてより速くエアバッグを膨らませることができると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0033]

本発明に係るガス発生器の第1の実施形態の一例を、図面を参照して説明する。図1は、本発明に係るガス発生器の実施形態の一例の断面図を示す図である。図1において、ガス発生器1は、筒状のハウジング4と、ハウジング4内を、燃焼により高温ガスを発生するガス発生剤5が充填される燃焼室6と、フィルター材7が装着されるフィルター室8と、に区画する第1仕切り部材9と、燃焼室6内のガス発生剤5を着火燃焼させる点火器10と、を有し、ハウジング4は、その端部3が開放し、その他端部2が閉塞した有底筒状である。筒状のハウジング4の外径Bは、30mm以下が好ましく、20mm以上~30mm以下の範囲にあるものがより好ましい。ハウジング4は、好ましくは有底円筒状である。

[0034]

ハウジング4の他端部2は、例えば、丸みを帯びた形状、角ばった形状、ボウル(bowl) 形状、平底形状等何でも良い。図1ではボウル(bowl)形状になっている。これによって、ハウジング内の圧力が上昇した場合であっても、変形を抑制することができる。また、他端部2がこのように閉塞しているため、端部3のみを封止すればよく、部品点数を減少することができるとともに、封止部分を端部3の一箇所のみとすることができるため、ガス



発生器1の安全性を高めるとともに、小型化することが可能となる。なお、ハウジング4は、例えばステンレス、鉄等の金属で形成されている。

[0035]

また、ハウジング4の他端部2の外周にはガス放出孔11が設けられている。ガス放出孔11は、ガス放出時にインフレータに推進力を生じない位置、例えばフィルター室8の円筒部20に設けられることが好ましく、また、複数個設けられていても良く、また、1列のみならず、軸方向に複数列に設けられていても良く、軸方向に複数列に設けられている場合、ジグザグ状に設けられていても良い。好ましくは、4個又は8個設けられ、同一外周上に90度毎に4個又は軸方向に2列の外周上に90度毎に8個設けられるのがより好ましい。これらガス放出孔11から、燃焼室6内でガス発生剤5の燃焼により発生した高温、高圧のガスが、フィルター室8に装着されているフィルター材7を通過して、冷却、濾過されて放出される。

[0036]

第1仕切り部材9は、環状の平たい円板形状をし、孔18を有し、フィルター室8と燃焼室6(ガス発生剤室)を分けて2室構造にし、ガス発生剤の燃焼熱によるフィルターの損傷(溶融)を防止している。第1仕切り部材9は、例えば、ステンレス、鉄等でできている。

ハウジング4の内周側であってガス放出孔11を覆う位置、又は、第1仕切り部材9の孔18を覆う位置のどちらか一方又は双方に、例えばアルミニウムテープ等のシール部材16が貼付される。これによりハウジング4内をシールしている。シール部材16は、第1仕切り部材9の燃焼室側の面に貼付され、ハウジング4の内周側には貼付されていないことがより好ましい。シール部材16の径は、孔18の径よりも4mm以上大きいものであっても良い。第1仕切り部材9への貼付は、簡便であり、この貼付は、ガス発生器の製造コストの低減になりうる。

[0037]

ハウジング4の端部3には、点火器10を保持するホルダ12が装着されて、ホルダ12は、ハウジング4の軸端部13とともにかしめることによって保持されて、ハウジング4の端部3を閉鎖している。

[0038]

また、第1仕切り部材9が配置された位置近辺のハウジング4の周面を縮径する方向にかしめて、第1仕切り部材9の外周端面をハウジング4の内周面にくい込ませることが好ましい。

[0039]

点火器10は、図3に示すように、1対の互いに絶縁された電極ピン22,23を有する塞栓24と、塞栓24に取り付けられる薄膜ブリッジ25とで構成されている。そして、電極ピン22,23を通して薄膜ブリッジ25に電流を供給し、薄膜ブリッジ25を作動させて第1管体29内に装填されている火薬26,27を着火する構造となっている。

[0040]

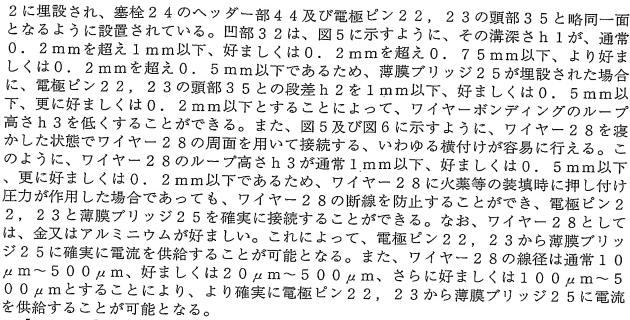
塞栓 24 は、ステンレス、アルミニウム、銅、鉄等の金属で形成されている。また、この塞栓 24 から延伸する 1 対の電極ピン 22, 23 は、塞栓 24 と同様にステンレス、アルミニウム、銅、鉄等の金属で形成されている。そして、これら電極ピン 22, 23 は、塞栓 24 内では、ガラス、樹脂等の絶縁体 31 でその周囲が覆われ、互いに絶縁されている。また、これら電極ピン 22, 23 の頭部 35 は、塞栓 24 のヘッダー部 44 と略同一面となるように設けられている。

[0041]

図 4 は、薄膜ブリッジ 2 5 が塞栓 2 4 の凹部 3 2 に埋設されている部分の C 矢視拡大平面図である。図 5 は、図 4 におけるA - A 7 線断面を示す図である。図 6 は、図 4 における B - B 7 線断面を示す図である。

[0042]

薄膜ブリッジ25は、図4、図5及び図6に示すように、塞栓24に形成された凹部3



[0043]

薄膜ブリッジ 2 5 と、電極ピン 2 2, 2 3 を接合するワイヤー 2 8 は、図 4、図 5 に示すように、薄膜ブリッジ 2 5 の電極パッド 4 1 の表面に掛け渡されるようにして接続されている。この際、前述したように、薄膜ブリッジ 2 5 と塞栓 2 4 のヘッダー部 4 4 及び電極ピン 2 2, 2 3 の頭部 3 5 とが略同一面となるように塞栓 2 4 の凹部 3 2 に設置されているため(図 3 参照)、いわゆる横付けでワイヤー 2 8 を薄膜ブリッジ 2 5 の電極パッド 4 1 に接合することができる。また、一方の電極パッド 4 1 からワイヤー 2 8 を塞栓 2 4 のヘッダー部 4 4 の金属部に接続することで、アースを取ることが容易に行われる。なれら、ワイヤー 2 8 によって電極ピン 2 2, 2 3 とワイヤーボンディングされる電をパッド 4 1 は、反応性金属、例えば、チタン等と、反応性絶縁物、例えば、ホウ素に引き、アルミニウム、マットル、チタン等で構成されている。反応性金属には、チタン以外に、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム等が挙げられる。また、反応性絶縁物には、ホウ素以外に、カルシウム、マンガン、シリコン等が挙げられる。

[0044]

薄膜ブリッジ 2 5 は、発熱抵抗体、反応性物質を使用したリアクティブ型ブリッジ、ショック型ブリッジ等いずれのものでも使用することができる。これらは、S i 基板やA l 2 O 3 等のセラミックス基板上にLIGA(Lithographie Galva-noformung, Abfprmung(X 級を利用した微細加工技術))プロセスや、スパッタリング等の公知技術によって形成されている。特に、リアクティブ型ブリッジは、小エネルギーで安定して作動するという点で好ましい。

[0045]

本発明に係るガス発生器の第1の実施形態に示すリアクティブ型の薄膜ブリッジ25は、図5及び図6に示すように、基板42の表面に形成された反応性金属、例えば、チタン等と、反応性絶縁物、例えば、ホウ素等を交互に積層した積層体43によるブリッジとその表面を覆う金属等の導電性材料で形成される電極パッド41とで構成されている。図4、図5及び図6において電極パッド41は、積層体43の上に位置している。

[0046]

積層体43に使用される反応性金属としては、チタンの他に、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム等がある。また、反応絶縁物としては、ホウ素の他に、カルシウム、マンガン、シリコン等がある。このような積層体43を有する薄膜ブリッジ25は、ブリッジ部に電流が流れて活性化すると、反応性金属と反応性絶縁物が反応し、ホットプラズマとなって放出される。そして、このプラズマは、装填されている火薬を効率良く着火す



ることができる。

[0047]

本発明に係るガス発生器の第1の実施形態に使用される点火器10は、次のようにして製造される。

本発明に係るガス発生器の第1の実施形態に使用される点火器10は、図3に示すように、まず、第1管体29内に火薬26,27を装填した後、薄膜ブリッジ25を塞栓24に形成された図3,図4に記載の凹部32に設置して、電極ピン22,23と薄膜ブリッジ25をワイヤー28によってワイヤーボンディングにより接続した後、第1管体29に嵌合する。このとき、塞栓24を火薬26側に押し付けるようにした場合であっても、以上説明してきたように、薄膜ブリッジ25は塞栓24内に埋設されて、いわゆる横付けといわれるワイヤーボンディングで電極ピン22,23と接続されているため、断線等するおそれがない。このようにして、第1管体29に塞栓24を嵌合した後、この第1管体29を第2管体30に挿入し、点火器用ホルダ40内にインサート成形する。これによって、自動車等の各種安全装置に用いられるガス発生器用の点火器等に好適に使用でき、点火玉を用いるガス発生器用の点火器にも好適に使用される。

なお、本製造例に限定されるものでなく、ワイヤーボンディングにおいては、電極ピン 22、 23 のいずれか一方と薄膜ブリッジ 25 との間にASIC (Application specific integrated circuit) 等を介在させ同様に接続することも可能である。

[0048]

着火薬 2.6 , 2.7 としては、好ましくは、ジルコニウム(Zr)、タングステン(W)、過塩素酸カリウム($KC1O_4$)を成分に持ち、バインダとしてフッ素ゴムやニトロセルロース等を用いたものを使用することが好ましい。又、ジルコニウム、タングステン、過塩素酸カリウムの組成比(重量比)は、点火器 3.0 の薄膜ブリッジ 3.5 の発熱によって充分に点火できるように決められ、2.7 : 3.5 :

[0049]

以上のように構成される点火器 10 は、電極ピン 22, 23 に電流が供給されることによって、薄膜ブリッジ 25 が作動し、従来の電橋線によるものに比べ、約 1/10 の速さである数 μ 秒単位で効率良く火薬 26, 27 を点火することが可能となる。また、薄膜ブリッジ 25 で発生した熱エネルギーにより効率良く火薬を点火することができるため、点火遅れ等のバラツキの低減が可能となる。

[0050]

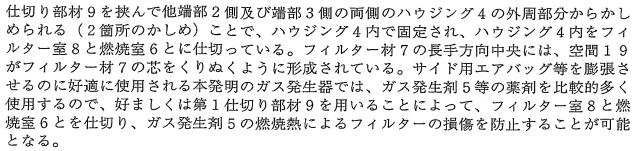
なお、点火器 10 では、電極ピン 22, 23 と薄膜ブリッジ 25 とがワイヤーボンディングによって確実に接続することができるため、例えば、電極ピン 22, 23 のいずれか一方と、薄膜ブリッジ 25 との間にASIC (Application specific integrated circuit) 等を介在させ、同様にワイヤーボンディングによって接続することも可能である。

[0051]

そして、本発明の第1の実施形態に係るガス発生器1は、図1に示すように、ハウジング4の他端部2より、フィルター材7、ガス発生剤5、エンハンサ剤14、クッション材15の順に充填され、点火器10がカシメ固定されているホルダ12が嵌挿されている。フィルター材7とガス発生剤5の間に、必要により、第1仕切り部材9を設けることができる。

[0052]

フィルター材 7 は、例えば、メリヤス編み金網、平織り金網やクリンプ織り金属線材の集合体によって、好ましくは丸みを帯びた形状のもの、より好ましくは円柱状又は円筒状の形状のもの、特に好ましくは円筒状のものが用いられる。本実施形態例では、他端部 2 に丸みを帯びた円筒状の形状を有するものが例示される。このフィルター材 7 は、ハウジング 4 の他端部 2 の先端部分に当接して装着されている。そして、このフィルター材 7 は、ハウジング 4 内を区画する金属等によって形成されている第 1 仕切り部材 9 によってハウジング 4 の他端部 2 に押えられて固定されている。この第 1 仕切り部材 9 は、この第 1



[0053]

燃焼室6内には、エンハンサ剤14が充填されている。エンハンサ剤14は、クッショ ン材15によって、振動により粉状化しないように保護されている。また、このクッショ ン材15には、点火器10からの火炎の威力を遅延なく、確実にエンハンサ剤14に伝達 するための十字状の切欠きが形成されている。クッション材15としては、例えば、セラ ミックスファイバー、発泡シリコン等で形成シリコンゴムやシリコン発泡体等の弾性材を 用いて形成することが好ましい。クッション材15は、通常、円盤状の形状をしており、 1層に形成されているものが好ましい。

[0054]

ガス発生剤5は、非アジド系組成物であって、例えば燃料と、酸化剤と、添加剤(バイ ンダ、スラグ形成剤、燃焼調整剤)とで構成されるものを使用することができる。

[0055]

燃料としては、例えば含窒素化合物が挙げられる。含窒素化合物としては、例えばトリ アゾール誘導体、テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体、アゾジカルボンアミド誘導体 、ヒドラジン誘導体、ウレア誘導体、アンミン錯体から選ばれる1種又は2種以上の混合 物を挙げることができる。

[0056]

トリアゾール誘導体の具体例としては、例えば5-オキソー1,2,4-トリアゾール 、アミノトリアゾール等を挙げることができる。テトラゾール誘導体の具体例としては、 例えばテトラゾール、5-アミノテトラゾール、硝酸アミノテトラゾール、ニトロアミノ テトラゾール、5,5'ービー1Hーテトラゾール、5,5'ービー1Hーテトラゾール ジアンモニウム塩、5,5'-アゾテトラゾールジグアニジウム塩等が挙げられる。グア ニジン誘導体の具体例としては、例えばグアニジン、ニトログアニジン、シアノグアニジ ン、トリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、硝酸アミノグアニジン、炭酸グアニ ジン等が挙げられる。アゾジカルボンアミド誘導体の具体例としては、例えばアゾジカル ボンアミド等が挙げられる。ヒドラジン誘導体の具体例としては、例えばカルボヒドラジ ド、カルボヒドラジド硝酸塩錯体、蓚酸ジヒドラジド、ヒドラジン硝酸塩錯体等が挙げら れる。ウレア誘導体としては、例えばビウレットが挙げられる。アンミン錯体としては、 例えばヘキサアンミン銅錯体、ヘキサアンミンコバルト錯体、テトラアンミン銅錯体、テ トラアンミン亜鉛錯体等が挙げられる。

[0057]

これらの含窒素化合物の中でもテトラゾール誘導体及びグアニジン誘導体から選ばれる 1種又は2種以上が好ましく、特にニトログアニジン、硝酸グアニジン、シアノグアニジ ン、5-アミノテトラゾール、硝酸アミノグアニジン、炭酸グアニジンが好ましい。

[0058]

ガス発生剤 5 中におけるこれら含窒素化合物の配合割合は、分子式中の炭素原子、水素 原子及びその他の酸化される原子の数によって異なるが、通常20~70重量%の範囲が 好ましく、30~60重量%の範囲が特に好ましい。また、ガス発生剤に添加される酸化 剤の種類により、含窒素化合物の配合割合の絶対数値は異なる。しかしながら、含窒素化 合物の配合割合の絶対数値が、完全酸化理論量より多いと発生ガス中の微量CO濃度が増 大する、一方、含窒素化合物の配合割合の絶対数値が、完全酸化理論量及びそれ以下にな ると発生ガス中の微量NOx 濃度が増大する。従って両者の最適バランスが保たれる範囲



が最も好ましい。

[0059]

酸化剤としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、アンモニウムから選ばれたカチオンを含む硝酸塩、亜硝酸塩、過塩素酸塩の少なくとも1種から選ばれた酸化剤が好ましい。硝酸塩以外の酸化剤、即ち亜硝酸塩、過塩素酸塩等のエアバッグインフレータ分野で多用されている酸化剤も用いることができるが、硝酸塩に比べて亜硝酸塩分子中の酸素数が減少すること又はバッグ外へ放出されやすい微粉状ミストの生成を減少させる等の観点から硝酸塩が好ましい。硝酸塩としては、例えば硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ストロンチウム、相安定化硝酸アンモニウム、塩基性硝酸銅等を挙げることができ、硝酸ストロンチウム、相安定化硝酸アンモニウム、塩基性硝酸銅がより好ましい。

[0060]

ガス発生剤 5 中の酸化剤の配合割合は、用いられる含窒素化合物の種類と量により絶対数値は異なるが、30~80重量%の範囲が好ましく、特に上記のCO及びNOx 濃度に関連して40~75重量%の範囲が好ましい。

[0061]

添加剤であるバインダは、ガス発生剤の燃焼挙動に大幅な悪影響を与えないものであれば何れでも使用可能である。バインダとしては、例えば、カルボキシメチルセルロースの金属塩、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ニトロセルロース、微結晶性セルロース、グアガム、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、澱粉等の多糖誘導体、ステアリン酸塩等の有機バインダ、二硫化モリブデン、合成ヒドロキシタルサイト、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、シリカ、アルミナ等の無機バインダを挙げることができる。

[0062]

バインダの配合割合はプレス成形の場合 $0\sim10$ 重量%の範囲が好ましく、押出成形においては $2\sim15$ 重量%の範囲であることが好ましい。添加量が多くなるに従い成形体の破壊強度が強くなる。ところが、組成物中の炭素原子及び水素原子の数が増大し、炭素原子の不完全燃焼生成物である微量 CO ガスの濃度が高くなり、発生ガスの品質が低下する。また、ガス発生剤の燃焼を阻害することから、最低量での使用が好ましい。特に 15 重量%を超える量では酸化剤の相対的存在割合の増大を必要とし、ガス発生化合物の相対的割合が低下し、実用できるガス発生器システムの成立が困難となる。

[0063]

また、添加剤として、バインダ以外の成分としては、スラグ形成剤を配合することができる。スラグ形成剤は、ガス発生剤中の特に酸化剤成分から発生する金属酸化物との相互作用により、ガス発生器1内のフィルター材7でのろ過を容易にするために添加される。

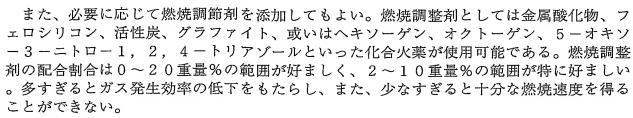
[0064]

スラグ形成剤としては、例えば、窒化珪素、炭化珪素、酸性白土、シリカ、ベントナイト系、カオリン系等のアルミノケイ酸塩を主成分とする天然に産する粘土、合成マイカ、合成カオリナイト、合成スメクタイト等の人工的粘土、含水マグネシウムケイ酸塩鉱物の一種であるタルク等から選ばれるものを挙げることができ、これらの中でも酸性白土又はシリカが好ましく、特に酸性白土が好ましい。スラグ形成剤の配合割合は $0\sim20$ 重量%の範囲が好ましく、 $2\sim10$ 重量%の範囲が特に好ましい。多すぎると線燃焼速度の低下及びガス発生効率の低下をもたらし、少なすぎるとスラグ形成能を十分発揮することができない。

[0065]

ガス発生剤5の好ましい組合せとしては、5-アミノテトラゾール、硝酸ストロンチウム、合成ヒドロタルサイト、及び窒化珪素を含むガス発生剤、または、硝酸グアニジン、硝酸ストロンチウム、塩基性硝酸銅、酸性白土を含むガス発生剤が挙げられる。

[0066]



[0067]

以上のような構成によるガス発生剤 5 は、プレス成形或いは押出成形による成形体が好ましく、より好ましくは押出成形体で、その形状としては、例えば、ペレット状(一般に、医薬品の1つの形状である錠剤の形にあたるもの)、円柱状、筒状、ディスク状又は両端が閉鎖された中空体形状等が挙げられる。筒状には、円筒状が挙げられ、円筒状には単孔円筒状、多孔円筒状が挙げられる。両端が閉鎖された中空体形状には、両端が閉鎖された円筒状が含まれる。なお、ガス発生剤 5 の成形体の両端が閉鎖された状態とは、両端に開いた孔が外から内への力 2 つによって閉鎖された状態のことをいう。孔は、完全に塞がった状態でも、塞ぎきれていない状態でもいずれでも良い。

[0068]

この、両端が閉鎖された中空体形状のガス発生剤5の製造方法の一例を説明する。前記 した含窒素化合物、酸化剤、スラグ形成剤及びバインダで構成される非アジド系組成物は 、まず、V型混合機、またはボールミル等によって混合される。更に水、又は溶媒(例え ば、エタノール)を添加しながら混合し、湿った状態の薬塊を得ることができる。ここで 、湿った状態とは、ある程度の可塑性を有する状態であり、水又は溶媒を好ましくは10 ~25重量%、より好ましくは13~18重量%含有している状態にあるものをいう。こ の後、この湿った状態の薬塊をそのまま押出成形機(例えば、ダイス及び内孔用ピンを出 口に備えたもの)により、外径が、好ましくは1.4mm~4mmで、より好ましくは1 . 5mm~3. 5mmであり、内径が、好ましくは0. 3mm~1. 2mmであり、より 好ましくは0.5mm~1.2mmの中空筒状成形体に押出成型する。その後、押出成形 機で押出された中空筒状成形体を一定間隔で押圧して両端が閉鎖された筒状成形体が得ら れる。通常は、該中空筒状成形体を一定間隔で押圧した後、それぞれ閉鎖された窪み部分 で折るようにして切断した後、通常、50~60℃の範囲で4~10時間乾燥し、次いで 、通常、105~120℃の範囲で6~10時間乾燥という2段階による乾燥を行うこと により、端部が閉鎖された状態で、内部に空間を有した筒状のガス発生剤を得ることがで きる。このように得られたガス発生剤の長さは、通常、1.5~8mmの範囲にあり、好 ましくは1. $5 \sim 7 \, \text{mm}$ の範囲にあり、より好ましくは $2 \sim 6$. $5 \, \text{mm}$ の範囲にある。

[0069]

また、ガス発生剤の線燃焼速度は定圧条件下で測定され、経験的に以下のVielle の式に従う。

r = a P n

ここで、r は線燃焼速度、a は定数、P は圧力、n は圧力指数を示す。この圧力指数 n は、Y 軸の燃焼速度の対数に対する X 軸の圧力の対数プロットによる勾配を示すものである。

[0070]

ガス発生剤の好ましい線燃焼速度の範囲は、 70 k g f / c m^2 下で $3 \sim 60 \text{ mm/}$ 秒であり、より好ましくは $5 \sim 35 \text{ mm/}$ 秒であり、また、好ましい圧力指数の範囲はn=0. 90以下、より好ましくはn=0. 75以下、特に好ましくはn=0. 60以下である。

[0071]

また、線燃焼速度を測定する方法としては、例えばストランドバーナ法、小型モータ法、密閉圧力容器法が一般に挙げられる。具体的には所定の大きさにプレス成形した後、表面にリストリクターを塗布することにより得られた試験片を用いて、ヒューズ切断法等により、高圧容器中で燃焼速度を測定する。この時、高圧容器内の圧力を変数に線燃焼速度



測定し、上記Vielleの式から圧力指数を求めることができる。

[0072]

ガス発生剤は、非アジド系ガス発生剤が用いられるため、使用される原料は人体有害性の小さいものである。また、燃料成分、酸化剤成分を選択することにより、発生ガスモル当たりの発熱量を抑えることができ、ガス発生器の小型、軽量化が可能となる。

[0073]

エンハンサ剤 14 は、エンハンサ剤として、一般に用いられている次のような組成物を含むものが用いられる。B/KNO3に代表される金属粉、酸化剤を含む組成物、含窒素化合物/酸化剤/金属粉を含む組成物、或いは、前述のガス発生剤 5 と同様の組成物等が挙げられる。含窒素化合物としては、ガス発生剤の燃料成分(アミノテトラゾール、硝酸グアニジン等)として使用可能なものが挙げられる。酸化剤としては、例えば硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸ストロンチウム等の硝酸塩が挙げられる。金属粉としては、例えばホウ素、マグネシウム、アルミニウム、マグナリウム(マグネシウムーアルミニウム合金)、チタン、ジルコニウム、タングステン等が挙げられる。好ましい組合せとしては、5 ーアミノテトラゾール、硝酸カリウム、ホウ素を含むもの、硝酸グアニジン、硝酸カリウム、ホウ素等を挙げることができる。そして、必要に応じて、成形用バインダを0 ~ 1 0 %重量含んでもよい。

[0074]

また、エンハンサ剤 14 の形状は、プレス成形或いは押出成形による成形体が好ましく、より好ましくは押出成形体で、その形状は、ペレット状(一般に、医薬品の錠剤の形にあたるもの)、円柱状、筒状、ディスク状又は両端が閉鎖された中空体形状等が挙げられる。筒状には、例えば円筒状が挙げられ、円筒状には、例えば単孔円筒状、多孔円筒状等が挙げられる。両端が閉鎖された中空体形状には、両端が閉鎖された円筒状が含まれる。エンハンサ剤 14 の外径は、1 mm以上が好ましい。また、エンハンサ剤の高さは $1\sim5$ mmが好ましい。

[0075]

そして、これらガス発生剤 5 及びエンハンサ剤 1 4 は、好ましくは燃焼室 6 内で、容器に加えられることなく、板状の第 2 仕切り部材 4 6 で隔離されて充填されている。ここで、前記容器とは、通常、エンハンサ等を加えるための鉄、アルミニウム等で形成された容器を言う。この第 2 仕切り部材 4 6 としては、例えば薄いプレート、金網、エキスパンドメタル、パンチングメタル等が挙げられる。

ガス発生剤 5 及びエンハンサ剤 1 4 は、第 2 仕切り部材 4 6 で隔離され、充填されることで、それぞれが混合し合うこともなく、又、ガス発生剤 5 の充填状況の違いによるエンハンサ剤 1 4 とガス発生剤 5 は、第 2 仕切り部材 4 6 を介して密着しているため(図 1 では、薄いプレートが用いられている)、お互い、距離を生ずることがないので、ガス発生器 1 の性能を安定させることができる。また、第 2 仕切り部材 4 6 としての薄いプレートは、好ましくはアルミニウム、鉄、SUS等でできており、その厚みは、0. $1\sim0$. 2 mmの範囲にあることが好ましい。また、金網及びエキスパンドメタルの厚みは、0. $4\sim1$. 0 mmの範囲にあることが好ましい。

また、エンハンサ剤 1 4 を好ましくは円柱状とすることで、粉状や顆粒状に比べ、エンハンサ剤 1 4 が充填される時に、ガス発生剤 5 の隙間に入って行きにくいために運搬中や、自動車等に取り付けた後であっても、燃焼室 6 内で、これらが混合することを抑制できる。このため、ガス発生器の性能をより確実に安定なものとすることができる。

[0076]

次に、ガス発生器1の作動を説明する。衝突センサが自動車の衝突を検出すると、ガス発生器1は、点火器10に信号を送り、発火させる。点火器10の火炎は、クッション材15を破裂、開口した後、燃焼室6内に噴出して、エンハンサ剤14に着火し、ガス発生剤5を強制的に着火燃焼させることで、高温ガスを発生させる。このガス発生剤5の着火燃焼は、ハウジング4の端部3からフィルター材7側へ順次移行される。

[0077]



燃焼室 6 内での燃焼が進んで、燃焼室 6 が所定内圧まで上昇すると、燃焼室 6 内で発生した高温ガスは、孔 1 8 を通り、空間 1 9 へ入り、フィルター材 7 を通過して、ここでスラグ捕集と冷却を経て、清浄なガスとなる。この清浄なガスは、ガス放出孔 1 1 から放出される。

[0078]

これによって、ガス放出孔11から放出される十分に冷却された清浄なガスは、エアベルトやエアバッグ等の内部に直接導入され、瞬時に、膨張する。

[0079]

このように、本発明に係る第1の実施形態であるガス発生器1では、点火器10に薄膜ブリッジ25が用いられているため、従来の電橋線タイプのものに比べて速い時間で、確実に点火させることができる。

[0080]

次に、本発明に係る第2の実施形態であるガス発生器45を図2を用いて説明する。 なお、本発明に係る第2の実施形態において、前述の第1の実施形態例におけるガス発生 器1と共通する部位については、同じ符号を用いて、詳細な説明を省略する。

[0081]

本発明に係るガス発生器 4 5 が、図1に示す第1の実施形態に係るガス発生器 1 と異なる点は、ハウジングの他端部 2 が平底形状になっている点、ガス放出孔 1 1 が軸方向に 2 列に設置されている点である。このようにしても、本発明のガス発生器 1 と同じように、他端部 2 が閉塞しているため、端部 3 のみを封止すればよく、部品点数を減少することができるとともに、封止部分を端部 3 の一箇所のみとすることができるため、ガス発生器の安全性を高めるとともに、小型化することが可能となる。

[0082]

また、本発明のガス発生器 4 5 では、ガス放出孔 1 1 が軸方向に 2 列に設置されていることにより、ハウジング 4 内で発生したガスが、集中することなく放出されるため、フィルター材 7 の損傷を抑制する。また、フィルター材 7 を広い範囲で使用することができ、フィルター材 7 を効率良く利用することができる。

[0083]

本発明のガス発生器1、45は、サイド(側面衝突)用ガス発生器として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

[0084]

- 【図1】本発明に係わるガス発生器の第1の実施形態の一例の断面図である。
- 【図2】本発明に係わるガス発生器の第2の実施形態の一例の断面図である。
- 【図3】本発明に係わるガス発生器に用いられる点火器の一例の断面図である。
- 【図4】図3の一部を拡大した要部平面を示す図である。
- 【図5】図4におけるA-A、線断面を示す図である。
- 【図6】図4におけるB-B'線断面を示す図である。

【符号の説明】

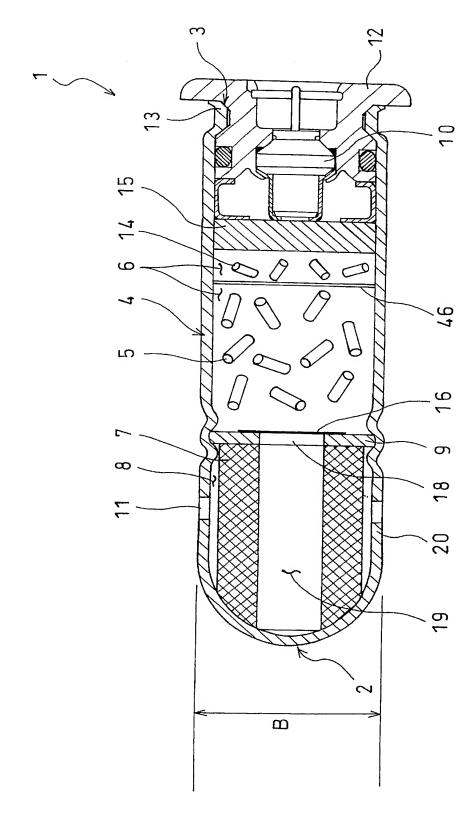
[0085]

- B 外径
- h1 溝深さ
- h 2 段差
- h3 ループ高さ
- 1 ガス発生器
- 2 他端部
- 3 端部
- 4 ハウジング
- 5 ガス発生剤
- 6 燃焼室

- 7 フィルター材
- 8 フィルター室
- 9 第1仕切り部材
- 10 点火器
- 11 ガス放出孔
- 12 ホルダ
- 13 軸端部
- 14 エンハンサ剤
- 15 クッション材
- 16 シール部材
- 19 空間
- 2 0 円筒部
- 22,23 電極ピン
- 2 4 塞栓
- 25 薄膜ブリッジ
- 26、27 火薬
- 28 ワイヤー
- 29 第1管体
- 30 第2管体
- 3 1 絶縁体
- 3 2 凹部
- 3 5 頭部
- 40 点火器用ホルダ
- 41 電極パッド
- 4 2 基板
- 43 積層体
- 44 ヘッダー部
- 4 5 ガス発生器
- 46 第2仕切り部材

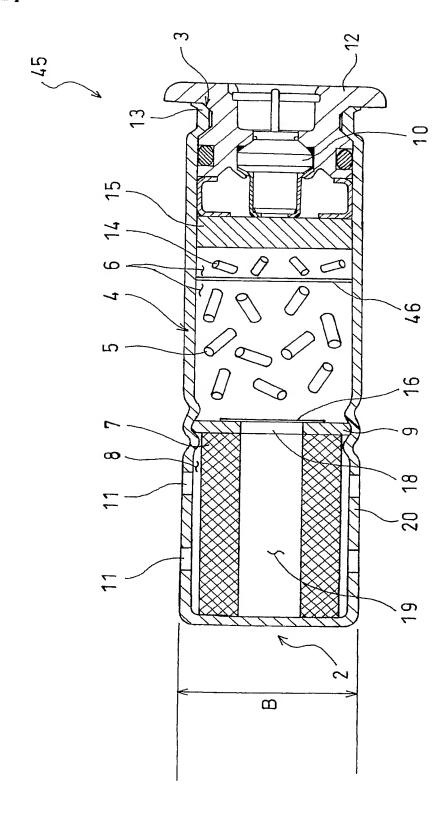


【書類名】図面【図1】



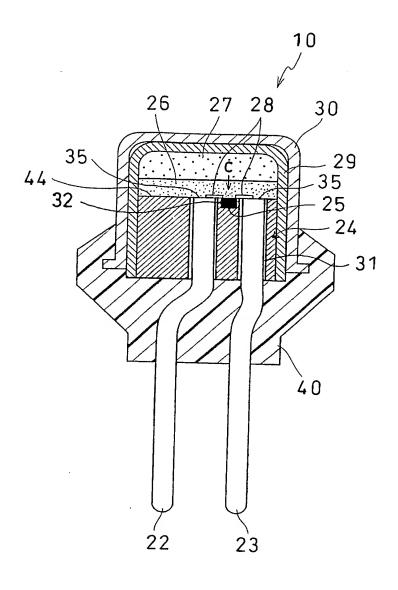


【図2】

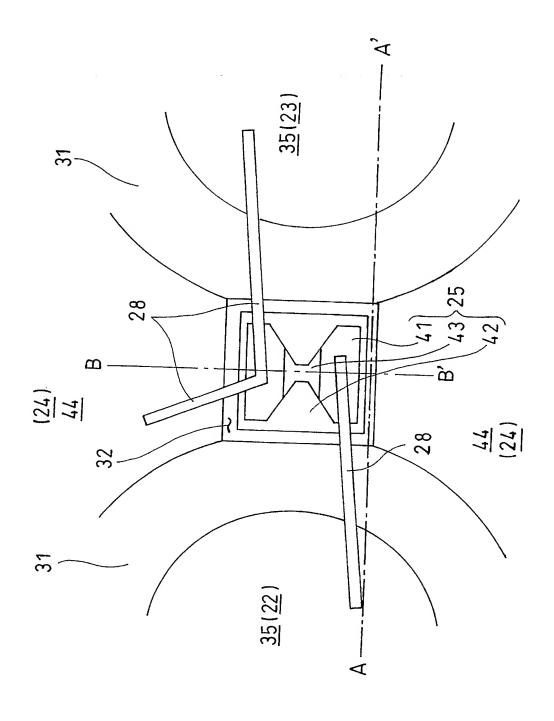




【図3】

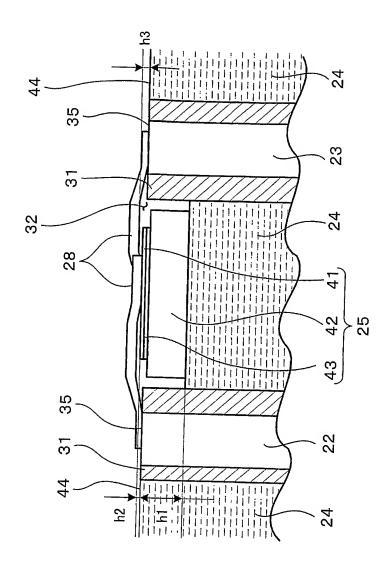






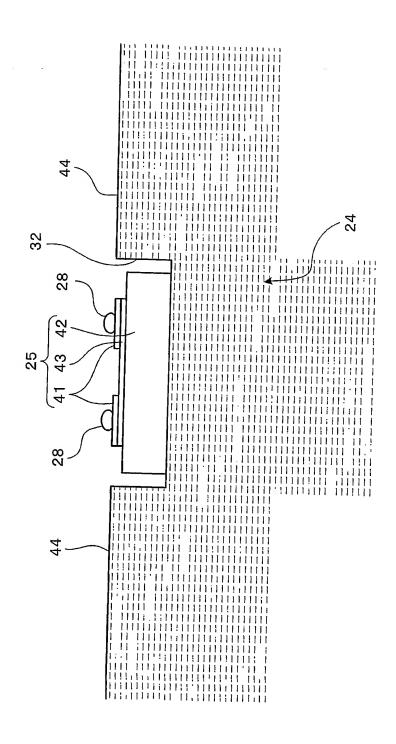


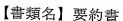
【図5】





【図6】





【要約】

【課題】小型化、軽量化、低コスト化が可能であるとともに、従来のガス発生器に比べて 短時間での点火が可能なガス発生器を提供する。

【解決手段】筒状ハウジング(4)内に、燃焼により高温ガスを発生するガス発生剤(5)が充填される燃焼室(6)と、フィルター材(7)が装着されるフィルター室(8)と 、前記燃焼室(6)内のガス発生剤(5)を点火燃焼させる点火器(10)と、を有し、 前記点火器(10)は、少なくとも2本以上の互いに絶縁された電極ピン(22,23) を有する塞栓(24)と、前記塞栓(24)に取り付けられる薄膜ブリッジ(25)とで 構成され、前記電極ピン(22,23)を通して前記薄膜ブリッジ(25)に電流を供給 し、前記薄膜ブリッジ(25)を作動させて火薬(26,27)を着火するガス発生器(1) であって、

前記薄膜ブリッジ(25)は、前記電極ピン(22,23)及び前記塞栓(24)の頭 部(35)と略同一面となるように前記塞栓(24)に設けられた凹部(32)に埋設し 、前記電極ピン(22,23)とワイヤーボンディングで接続され、更に前記薄膜ブリッ ジ(25)の電極パッド(41)の一方が、前記塞栓(24)のヘッダー金属部(44) にワイヤーボンディングにより接続されていることを特徴とするガス発生器。

【選択図】図4



特願2004-057295

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

1990年 8月 9日

新規登録

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名 日本化薬株式会社